

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-276625**(43)Date of publication of application : **09.10.2001**

(51)Int.Cl. **B01J 25/00**
C01B 3/32

(21)Application number : **2000-097098**

(71)Applicant : **mitsubishi gas chem co inc**
NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE
SAI YASUKUNI

(22)Date of filing : **31.03.2000**

(72)Inventor : **YOSHIMURA MASATOSHI**
TAKAHASHI YUZURU
SAI YASUKUNI

(54) MANUFACTURING METHOD OF CATALYST FOR METHANOL STEAM REFORMING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently manufacturing a catalyst for methanol steam reforming having high activity with a simple process.
SOLUTION: The catalyst is manufactured from an alloy fine particle obtained by pulverizing an Al alloy containing a quasi-crystal composed of Al, copper and a metal atom of at least one kind selected from Fe, Ru and Os and etching.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-276625

(P2001-276625A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 25/00		B 0 1 J 25/00	M 4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	A 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-97098(P2000-97098)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 500150311

蔡 安邦

茨城県つくば市並木2-8-132-103

(72) 発明者 吉村 昌寿

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノール水蒸気改質用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高活性のメタノール水蒸気改質用触媒を、簡単なプロセスで、効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムと、銅および、Fe、Ru、Osから選ばれた少なくとも一種の金属原子からなる準結晶を含むAl合金を粉碎し、エッチングすることにより得られた合金微粒子から触媒を製造する。

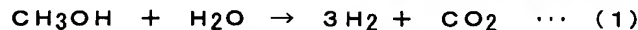
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムと、銅および、Fe、Ru、Os から選ばれた少なくとも一種の金属原子からなる準結晶を含む Al 合金を粉砕し、得られた合金粒子をエッチングすることを特徴とするメタノール水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項 2】 合金粒子が準結晶を含む Al 合金を熱処理し、粉砕して得られたものである請求項 1 に記載のメタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項 3】 準結晶を含む Al 合金が一般式、 $Al_{100-a-b}Cu_aM_b$ 、（但し M は、Fe、Ru および Os から選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、 $17\text{原子}\% \leq a \leq 30\text{原子}\%$ 、 $7\text{原子}\% \leq b \leq 17\text{原子}\%$ ）で示される組成である請求項 2 に記載のメタノール水蒸気改質用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】



このメタノールの水蒸気改質反応は天然ガスや LPG 等の炭化水素の水蒸気改質反応と比較して低温で容易に水素が得られ、CO 等の副生物が少ない等の特徴があり、メタノールを原料として水素を発生させる触媒を効率よく製造する方法が切望されている。

【0003】 メタノール水蒸気改質触媒の製造方法としては、銅／亜鉛／アルミニウムの酸化物からなる触媒、銅／亜鉛／クロムの酸化物からなる触媒等を混練法、共沈法により得る一般的な方法が知られている（例えば特開昭59-189937号等）。このほか、触媒中の不純物を取り除く観点から、2元、3元系の合金をアルカリ金属水酸化物の水溶液で展開するラネー型の触媒製造法も知られており、特開平7-265704号には、合金溶湯を急冷凝固したアモルファス合金を利用する方法なども検討されている。また、特開平7-126702号には Al と Cu、Ni、Pd 等から成る準結晶 Al 合金超微粒子がメタノール分解反応において高い活性を有することが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、メタノール水蒸気改質用触媒の製造方法として混練法や共沈法が一般的である。混練法では流動性の小さい物質の物理的な混合等を行うことになるので、ハンドリング性が悪く、微結晶等の均一な混合が得られず、高活性触媒を得ることが困難である。共沈法では分子状態で均一な混合が行われるので高活性触媒が得られるが、触媒成分の溶液を取り扱うので単位容積当たりの生産性が低く、また別に沈殿剤を用いて pH の調整等が必要であり、高温での焼成も行われることから、触媒の製造工程が煩雑であり、排水処理等の処理も必要である。一方、ラネー型の触媒調製では、使用素材が合金であるがゆえ、通常その粉砕・加工はしばしば困難を伴う。また、急冷凝固したアモルファス合金を用いる場合には、生産性が乏しい上、アモルファス構造に起因した熱安定性に乏しいという欠点がある。更に、準結晶 Al 合金から得られた触媒を用いる特開

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタノールを水蒸気改質して水素を製造するために用いられる触媒の新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、CO₂の排出量増加による地球温暖化など環境問題の観点から、クリーンエネルギーとしての水素の利用が広く検討されている。しかしながら、水素は気体であるがゆえ貯蔵が難しく、自動車など移動体の燃料として用いる場合には、利用時に必要量水素を発生することが好ましい。その一つとして貯蔵・輸送に適した液体であるメタノールを原料に水素を得る方法がある。メタノールは触媒および水蒸気の下で下記反応式（1）に示す水蒸気改質により、容易に水素含有量の高いガスに改質される。

平7-126702号の方法では、合金を加熱溶融、蒸発して得られた超微粒子を回収する方法により製造されるため、生産性が低く、非常に高価な触媒となる。本発明の目的は、高活性のメタノール水蒸気改質用触媒を、簡単なプロセスで、効率良く製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決させるための手段】 発明者等は上記の如き課題を有するメタノール水蒸気改質用触媒の製造法について鋭意検討した結果、アルミニウムと、銅および特定の第VIII族金属からなる準結晶を含む Al 合金を粉砕し、エッチングすることにより Cu 系合金微粒子からなる触媒が容易に効率良く得られ、メタノールの水蒸気改質反応において高活性を示すことを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、アルミニウムと、銅および、Fe、Ru、Os から選ばれた少なくとも一種の金属原子からなる準結晶を含む Al 合金を粉砕し、得られた合金粒子をエッチングすることを特徴とするメタノール水蒸気改質用触媒の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明において原料に用いられる準結晶を含む Al 合金は、周期性を持たず、結晶にはない 5 回対称を持つ、正 20 面体相である準結晶の構造を有する。この準結晶は、その準周期構造から塑性変形は起こりにくく、脆いという性質を持っている。触媒として用いる場合、十分な活性を得るには高表面積であることが必要であるが、その点準結晶は粉砕加工性に優れ、容易にミクロンオーダーまで粉砕され、高表面積を達成することが出来る。なお、本発明における準結晶を含む Al 合金には、準結晶単相からなる合金だけでなく、準結晶相以外に、近似結晶やその他の結晶相、非晶質相を含む混相組織も含まれる。

【0007】 本発明のメタノール水蒸気改質用触媒の原料として好適に用いられる、一般式 $Al_{100-a-b}Cu_aM_b$

b (但しMは、Fe、RuおよびOsから選ばれた少なくとも一種の金属原子であり、 $17\text{原子}\% \leq a \leq 30\text{原子}\%$ 、 $7\text{原子}\% \leq b \leq 17\text{原子}\%$)で示される組成の準結晶は安定相として知られているもので、融点が 1100°C 付近にまで達し、融点まで準結晶構造を維持するものである。それゆえ、 800°C 程度の高温で熱処理すれば準結晶相の成長により純度の高いものが得られ、触媒の担体としても十分に使用に耐えうるものである。本発明の原料に用いられる準結晶の組成は、金属原子比で、銅が $17\sim 30\%$ 、好ましくは $22\sim 28\%$ 、鉄、レテニウム、オスミウムが合計で $7\sim 17\%$ 、好ましくは $9\sim 15\%$ であり、アルミニウムはこれらの残量である。

【0008】本発明のメタノール水蒸気改質用触媒の原料となる準結晶を含むAl合金は、純金属(純Al、純Cu、純Fe、純Ru、純Os)をアーク溶解することによりボタンインゴットとして得られる。さらにこのインゴットは不活性雰囲気中等で酸化を防ぎながら熱処理を行えば、準結晶相の純度をさらに向上させることができる。準結晶相は同じ組成の合金溶湯から急冷凝固することによっても得られるが、この熱処理による方法では更に純度の高い準結晶を得ることができ、また生産性が高くなる。本発明においては、こうして得られた準結晶を含むAl合金のインゴットを、触媒としての表面積を増加させるために粉碎する。粉碎は粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下になるようにする。

【0009】本発明の触媒は、得られた準結晶微粉末にエッチング処理を施すことにより製造される。エッチング処理により表面に出来たアルミナの薄相を取り除くと共に、AlやFe等を溶出することで表面に銅の微細な粒子を析出させることが出来る。エッチングに使用する酸や塩基は、無機酸、無機塩基、有機塩基など特に制限されず、濃度はアルミニウムと反応する濃度であれば良いが、エッチング処理時に発生した生成物が処理液に溶け込むものが好ましい。エッチングの温度は $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲で、触媒が高活性となるような温度を選択する。得られた合金微粒子を濾過し、良く洗浄した後、乾燥し、必要に応じて成型して、触媒として使用する。合金微粒子は担体に担持して使用することもできる。本発明

表1

	準結晶組成 (原子%)	水素発生速度 (リットル/kg.min)
実施例1	Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ (触媒1)	260
実施例2	Al ₆₃ Cu ₂₅ Ru ₁₂ (触媒2)	208
実施例3	Al ₆₃ Cu ₂₅ Os ₁₂ (触媒3)	182
比較例	(沈殿法によるCu-Zn-Al触媒)	240

【0017】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明の方法により製造されるメタノール水蒸気改質用触媒は、従来の沈殿法により製造された触媒とほぼ同等の活性を有する。本発明の原料となる準結晶を含むAl合金のインゴットは、アーク溶解等によって比較的容易に製

造することができ、これを粉碎し、エッチング処理して得られた粉末から触媒が容易に得られることから、本発明の方法では沈殿剤を用いた操作や、焼成等が不要であり、簡単なプロセスで効率良くメタノール水蒸気改質用触媒を製造することができる。

【0010】

【実施例】次に実施例により本発明について具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0011】実施例1

Al 4.29g、Cu 4.01g、Fe 1.69gを秤量し、水冷した銅ハース内に入れて、アルゴン雰囲気下アーク溶解し、Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂のインゴット10gを得た。これを砕いて石英管に真空封入し、 800°C で24時間熱処理した。これを遊星型ボールミルで粉碎し、20wt%水酸化ナトリウム水溶液で24時間処理した。これを濾過した後、良く水洗、乾燥した。2wt%のグラファイト粉末を添加して圧縮成型し、その成型品を破砕して $16\sim 30$ メッシュに揃えた。これを触媒1とする。

【0012】実施例2

実施例1において、Al 3.78g、Cu 3.53g、Ru 2.69gを用い、Al₆₃Cu₂₅Ru₁₂のインゴット10gを製造し、同様の方法で触媒を製造した。触媒2とする。

【0013】実施例3

実施例1において、Al 3.05g、Cu 2.85g、Os 4.10gを用い、Al₆₃Cu₂₅Os₁₂のインゴット10gを製造し、同様の方法で触媒を製造した。触媒3とする。

【0014】比較例1

特開昭59-189937号の実施例1に記載された方法(沈殿法)によりCu-Zn-Al触媒を製造した。これを比較触媒とする。

【0015】試験例1 (触媒活性試験)

各実施例および比較例で製造した触媒1gを秤量し、固定床流通式反応装置で常圧、反応温度 280°C に設定し、水/メタノールモル比1.5の混合液を流通させて評価した。触媒の活性評価は発生ガスをガスクロマトグラムにより分析し、水素発生速度で評価した。結果を表1に示す。

【0016】

造することができ、これを粉碎し、エッチング処理して得られた粉末から触媒が容易に得られることから、本発明の方法では沈殿剤を用いた操作や、焼成等が不要であり、簡単なプロセスで効率良くメタノール水蒸気改質用触媒を製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 高橋 譲
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内
(72) 発明者 蔡 安邦
茨城県つくば市並木2-8-132-103

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EC01 EC02 EC03
EC07
4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
BB02A BB02B BB03A BB03B
BB04B BC02B BC16A BC16B
BC31A BC31B BC66A BC66B
BC70A BC70B BC73A BC73B
CC25 DA05 DA08 EA02X
EA02Y FA01 FA02 FB06
FB48 FC04 FC08